

N° 8

THÈSES

PRÉSENTÉES EN VUE DE L'OBTENTION

DU TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION SCIENCES)

PAR

Fran PODBREŽNIK

Ingénieur-chimiste.

PREMIÈRE THÈSE :

1^{re} PARTIE. — Contribution à l'étude des corps humiques dans les charbons et lignites.

2^e PARTIE. — Contribution à l'étude des colorations de la lignine.

DEUXIÈME THÈSE :

Les charbons actifs.

Soutenues le 12 juin 1928 devant la Commission d'examen.

MM. A. RICHARD ...	<i>Président du Jury.</i>
G. DUPONT	} <i>Assesseurs.</i>
E. AUBEL.....	

BORDEAUX

IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET

17, RUE POQUELIN-MOLIERE, 17

1928



THÈSES

PRÉSENTÉES EN VUE DE L'OBTENTION

DU TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION SCIENCES)

PAR

Fran PODBREŽNIK

Ingénieur-chimiste.

PREMIÈRE THÈSE :

1^{re} PARTIE. — Contribution à l'étude des corps humiques dans les charbons et lignites.

2^e PARTIE. — Contribution à l'étude des colorations de la lignine.

DEUXIÈME THÈSE :

Les charbons actifs.

Soutenues le 12 juin 1928 devant la Commission d'examen.

MM. A. RICHARD ...	<i>Président du Jury.</i>
G. DUPONT	} <i>Assesseurs.</i>
E. AUBEL.....	

BORDEAUX

IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET

47, RUE POQUELIN-MOLIÈRE, 47

1928

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen... **COUSIN...** Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.

Doyens honoraires... { **GAYON.**
PADÉ.... Recteur de l'Académie de Dijon.
PICART.... Astronomie approfondie.
FALLOT.

Professeurs honoraires... { **BÉNARD.**
VÈZES.



Professeurs... { **SAUVAGEAU.** Botanique.
VIGOUROUX. Chimie industrielle.
DEVAUX.... Physiologie végétale.
GUINCHANT. Physique générale.
RICHARD... Chimie organique.
CHAIINE.... Anatomie comparée et Embryogénie.
FOCH..... Physique expérimentale.
DUPONT.... Chimie minérale.
BOUNHIOL... Zoologie et Physiologie comparée.
TROUSSET... Mécanique rationnelle.
MERCIER.... Physique P. C. N.
DAGUIN.... Géologie et Minéralogie.

Professeurs sans chaire... { **AUBEL** Chimie physiologique appliquée.
BOURGUEL .. Chimie générale.

Maître de conférences... **FEYTAUD...** Zoologie.

Secrétaire... **BEAUDUN.**

A MES PARENTS

A MONSIEUR G. DUPONT

*Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Directeur de l'Institut du Pin.*

Hommage de ma respectueuse
reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

PREMIERE PARTIE

**Contribution à l'étude des corps
humiques dans les charbons et lignites.**

INTRODUCTION

La définition.

Le caractère et les propriétés des acides humiques, ainsi que des composés humiques, étant encore assez mal connus, on n'a pas pu donner une définition exacte et complète de ces corps. Parmi les nombreuses définitions en présence, celle de Sven Odén (1) nous parait la plus exacte. Il dit :

« Les composés humiques (ou « ulmiques ») sont des substances d'une constitution non connue, d'une coloration variant du jaune au brun noir, qui se forment par la décomposition des corps organiques. On appelle acides humiques ceux des composés humiques qui possèdent l'ion hydrogène (acide) et qui donnent avec les bases fortes, par élimination de l'eau, des sels typiques. »

H. Strache et R. Lant (2) ont donné dernièrement cette définition :

1° Les *acides humiques naturels* sont des substances amorphes d'une couleur brune. Ils proviennent de la décomposition des débris des plantes. Ils sont insolubles dans l'eau et dans le benzène, mais solubles dans les alcalis, d'où ils peuvent être précipités par les acides minéraux. Quelquefois, ils forment des solutions colloïdales dans l'eau ;

(1) Sven Odén, *Die Huminsäuren*, p. 29 et 31, Leipzig (1922).

(2) H. Strache et R. Lant, *Kohlenchemie*, p. 207, Leipzig, 1924.

2° Les *humines* sont des composés provenant de la décomposition des plantes, insolubles dans les alcalis, mais qui peuvent y être solubilisés par une longue attaque à chaud avec les alcalis forts. Ils sont insolubles dans l'eau et dans le benzène et colorés en brun ou noir ;

3° Les *charbons humiques* sont des composés provenant de la décomposition des plantes, qui ne peuvent être solubilisés même par une attaque avec les alcalis forts à chaud. Ils sont insolubles dans l'eau et dans le benzène et colorés en brun ou noir ;

4° Les *acides humiques artificiels* sont des produits amorphes obtenus dans les réactions chimiques. Ils sont plus ou moins semblables aux acides humiques naturels ; ils sont solubles dans les alcalis et précipités par les acides minéraux. Ils sont colorés en brun, insolubles dans l'eau et dans le benzène. Quelquefois, ils forment des solutions colloïdales dans l'eau ;

5° Les *composés humiques artificiels* sont des produits obtenus dans les réactions chimiques. Ils sont plus ou moins semblables aux produits naturels. Ils sont insolubles dans les alcalis, mais peuvent être solubilisés par une attaque avec les alcalis forts à chaud. Insolubles dans l'eau et dans le benzène, ils sont colorés en brun ou noir.

Nous allons mettre dans la suite tous ces acides humiques et tous ces composés humiques sous la dénomination *corps humiques*.

Le mode de formation.

Parmi ces corps humiques, les plus importants sont ceux que l'on trouve déjà tout formés dans la nature. Ils forment la grande partie des combustibles fossiles. Dans les combustibles les plus jeunes (comme la tourbe, les lignites), on ne trouve principalement que les acides

humiques, tandis que la majeure partie des combustibles évolués (charbons, houilles, anthracites) est constituée par les composés humiques insolubles dans les alcalis.

Comment se sont formés ces corps humiques naturels?

Il n'y a pas de doute que c'étaient les végétaux qui ont donné par des transformations successives ces corps humiques. Les végétaux supérieurs (le bois) sont constitués principalement de deux composants : de la cellulose et de la lignine. C'est à partir de ces corps que les corps humiques ont dû se former. Mais ici, deux questions se posent : Est-ce à partir de la cellulose ou à partir de la lignine, ou à partir des deux ? Par quelles transformations ces corps ont-ils donné les corps humiques ?

Jusqu'à ces dernières années, on a pensé généralement que c'est à partir de la cellulose que les corps humiques se sont formés. La cellulose était donc considérée comme la génératrice des combustibles fossiles. Bergius a obtenu artificiellement, par un chauffage de la cellulose et sous une pression de 300-350 atmosphères, une substance noire analogue aux corps humiques naturels (3).

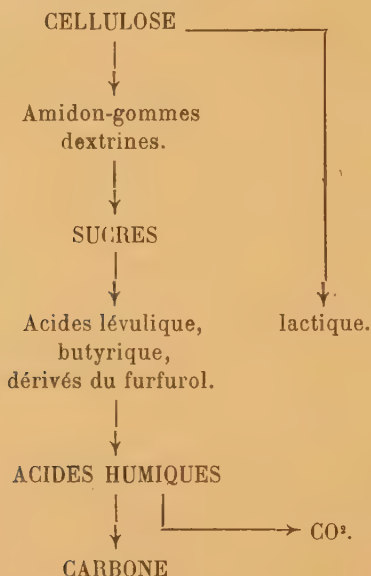
Plusieurs chercheurs ont transformé de même, déjà avant lui, le bois en substances analogues aux charbons naturels (Cagniard-Latour et Violette, Frémy, Baroulier, Stein, Wislicenus et Heuser).

D'après cette première théorie, la cellulose aurait donné par ses dégradations successives les corps humiques, tandis que la lignine était éliminée par une attaque microbienne. D'après Chardet (4), ces trans-

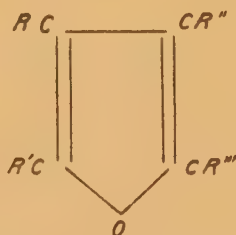
(3) Bergius, *Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle*, p. 48, Halle a. S. (1913).

(4) *Revue générale de chimie pure et appliquée*, 17, 214 (1914), *Comptes rendus Ac. Sciences*, 159, 1001 (1914).

formations de la *cellulose* peuvent être schématisées ainsi :



De même, Wheeler et Jones (5) et puis Marcusson (6) admettent la cellulose comme la génératrice des corps humiques. D'après cette théorie, les corps humiques (acides et composés humiques) auraient la structure furanique :



(5) *The constitution of coal*, Journ. Chem. Society, p. 707 (1916).

(6) *Ztsch. für angew. Chem.*, 31, 237 (1918); 34, 437 (1921); 35, 165 (1922); *Chem. Ztg.*, 42, 437 (1918); 44, 43 (1920).

Cette interprétation, d'après laquelle la cellulose serait le principal constituant qui a donné les corps humiques dans les combustibles fossiles, est combattue vivement par la théorie due à F. Fischer et H. Schrader, laquelle admet la lignine comme le principal composant (du bois) qui a engendré les corps humiques dans les combustibles fossiles à travers les âges.

Déjà Frémy (7) admettait que la vasculose (c'est-à-dire la lignine) donne l'acide humique. Fischer et Schrader admettent donc que c'est la lignine qui a contribué principalement à la formation des acides humiques, lesquels ont donné après les composés humiques des combustibles fossiles (8).

Voici les principales raisons qu'ils donnent à l'appui de cette théorie :

« 1° On observe dans la tourbe un enrichissement en lignine ;

» 2° En laboratoire, la lignine, et non pas la cellulose, donne les acides humiques ayant des groupes méthoxyles. Ce groupe se sépare par le traitement ultérieur ;

» 3° La lignine, comme les acides humiques naturels, donne des nitro-dérivés ayant un caractère aromatique ;

» 4° Les acides humiques naturels contiennent le groupe méthoxyle, comme la lignine, tandis que les acides humiques artificiels du sucre ne l'ont pas ;

» 5° La fusion potassique des acides humiques naturels donne une plus grande quantité d'acide protocatéchique que le même traitement des acides humiques artificiels ;

» 6° L'oxydation de la lignine sous pression donne d'abord les acides humiques et ensuite les acides car-

(7) *Recherches sur la formation des charbons, Comptes rendus Ac. Sc.*, 88, 1048 (1879).

(8) Fischer et Schrader, *Entstehung und chemische Struktur der Kohle*, p. 18 et s., Essen, 1922.

Les mêmes auteurs prétendent avoir séparé un acide humique primaire qui constitue la majeure partie des charbons jeunes, mais que l'on ne peut pas isoler par les procédés ordinaires. Ils ont nommé cet acide, obtenu sous un vide extrêmement poussé, « acide protohumique » (10). Malheureusement, on ne peut pas manier des produits semblables et il est en outre peu probable que c'est un acide différent des acides humiques naturels connus.

*
* *

Les corps humiques artificiels sont formés dans diverses réactions chimiques. Ainsi les hydrates de carbone se transforment par une action forte des acides minéraux ou des bases, comme KOH ou NaOH, en produits analogues aux produits humiques naturels.

Les corps humiques artificiels qui ont été déjà l'objet des recherches plus détaillées sont les suivants :

1° Les corps humiques artificiels obtenus à partir du sucre (comme saccharose, glucose, lactose) étudiés par Berzélius (11), Mulder (12), Sestini (13), Conrad et Gutzeit (14) et surtout par Berthelot et André (15).

(10) *Brennstoff Chemie*, 2 (1921).

(11) *Lärobok i organiska kemien*, 11, p. 1122-1144, Stockholm (1828).

(12) *Journal f. prakt. Ch.*, 21, 203-240, 321-370 (1840).

(13) *Delle materie ulmice che si ottengono degli zuccheri per l'azione degli acidi*, *Gazz. chim. ital.*, 10, 121-136 (1880).

(14) *Berichte d. d. c. G.*, 18, 439-444 (1885).

(15) *Recherches calorimétriques sur l'acide humique dérivé du sucre*, *Ann. de chim. et de ph.*, 25, 403-420 (1892); *Nouvelles recherches relatives à la décomposition des sucres sous l'influence des acides et spécialement à la production de l'acide carbonique*, *Comptes r. Acad. Sciences*, 123, 567-580 (1896).

On les obtient par l'action des alcalis forts ou des acides minéraux sur les matières sucrées.

2° A partir des matières cellulosiques. Ces corps humiques ont été étudiés surtout par Bergius (16). On n'a pas encore repris systématiquement les recherches sur ces corps humiques artificiels à partir de la cellulose.

3° A partir de la lignine. Ces corps humiques ont été obtenus par Frémy et ensuite par Fischer et Schrader. Ils ont été obtenus par l'action de la soude et l'oxydation sous pression de la lignine de *Willstätter* (17). Ils n'ont pas été étudiés particulièrement.

4° A partir des composés oxy-benzéniques, comme le pyrogallol et l'acide protocatéchique. Ces corps se transforment par une auto-oxydation en présence des alcalis en corps humiques.

Hoffman (18) les considère comme des corps intermédiaires entre les acides humiques naturels et les composés oxy-benzéniques. Il leur donne la formule approximative :



en mettant pour $x = 6$.

Eller et Koch (19) ont tout particulièrement étudié ces corps. Ils ont transformé, par l'oxydation avec $K_2S_2O_8$ (persulfate de potasse) en présence de l'alcali, la quinone, la pyrocatechine et la hydroquinone en des

(16) Bergius, *loc. cit.*

(17) V. Fischer, Schrader et Friedrich, *Abh. z. d. Kenntniss d. Kohle*, 5 et 6 (1922-1923). Personnellement, nous avons obtenu ces acides humiques par l'autooxydation lente à partir des diverses lignines.

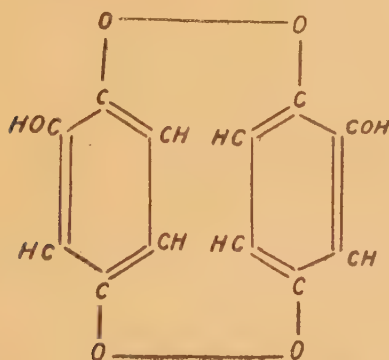
(18) *Brennstoff Ch.*, 1, 2 (1920).

(19) *Brennstoff Ch.*, 1, 5 (1920).

produits tout à fait semblables aux acides humiques et ayant pour formule :



Eller leur attribue cette constitution (approximative) :



Il y a naturellement une plus forte condensation moléculaire et cette formule n'est qu'une formule représentant schématiquement quelques propriétés de ces acides artificiels ;

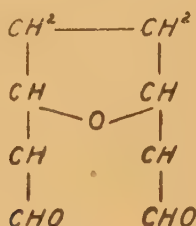
5° A partir de dérivés du furfurol, Marcusson (20) a transformé le furfurol et quelques pentosanes en acides humiques artificiels. Il admet que cette transformation se produit ainsi :

a) Le noyau du furfurol se scinde entre l'oxygène et un carbone, avec élimination d'une molécule d'eau, d'où il y a formation de l'aldéhyde succinique ;

b) Cette aldéhyde succinique se condense (formation

(20) *Berichte*, 54, 545 (1921); *Ztsch. f. ang. Ch.*, 34, 438 (1921).

d'aldol et élimination d'eau), dans un péri-difurfurol, avec deux groupes CHO :



c) Il y a une polymérisation et le produit de la polymérisation donne par la *fusion* potassique l'acide humique.

Propriétés des corps humiques.

Tous les acides humiques ont des propriétés semblables. Ce sont des corps colloïdaux, généralement insolubles dans l'eau, en parties solubles dans l'alcool et l'acétone, facilement solubles dans les alcalis et dans la pyridine, mais insolubles dans les autres solvants organiques.

On a classé, tout d'abord, les acides humiques (et surtout les acides naturels) d'après les caractéristiques de la dissolution. Voici une *liste* (d'ailleurs encore incomplète) de ces acides d'après Hermann (21) :

- Acide anitrohumique ;
- Acide humique sucré ;
- Acide humique du bois ;
- Acide métahumique ;
- Acide ulmique ;

(21) *Journ. f. pr. Ch.*, 22, 23 (1841) ; 25, 27 (1842) ; 34 (1845).

Acide humique de la tourbe;
Acide humique de précipitation (« *Satzsäure* »).
Acide humique terreux;
Acides humiques colloïdaux (« *Quellsäuren* »).
Acides « *Oxykren* » humiques.

Aujourd'hui, on pense qu'il n'y a qu'un ou deux vrais acides humiques naturels. La diversité des acides proviendrait des matières étrangères qui ont été adsorbées par l'acide humique proprement dit.

En tout cas, on admet que l'acide humique, soluble dans l'alcool, doit être différent de l'acide humique proprement dit (qui n'est pas soluble dans l'alcool). On a appelé cet acide soluble *acide hymatomélunique* (22) (*Hymatomelansäure*).

Les propriétés chimiques des acides humiques n'ont pas été encore bien étudiées, parce qu'ils *se prêtent* mal à des réactions et à des transformations chimiques. Ayant un caractère acide bien établi (probablement 4 ions H acides remplaçables par les métaux), ils donnent des sels (humates), dont les humates alcalins sont solubles dans l'eau.

Cet acide donne par la fusion potassique l'acide protocatéchique (23) et des traces de la pyrocatéchine (24).

Le chlore et le brome résinifient les acides humiques (25).

L'acide azotique donne un dérivé nitré (26). Tropsch

(22) D'après F. Hope-Seyler, *Hoeppe-Seylers Z. f. phys. Ch.*, 13, 66-121 (1889).

(23) Hoering, *Moornutzung u. Torfverwertung*, p. 252.

(24) Fischer-Schrader, *Brennstoff Ch.*, 3; 37 (1922).

(25) Hoering, *loc. cit.*, p. 252.

(26) Hoering, *loc. cit.*, p. 252.

et Schelenberg prétendent avoir obtenu un dérivé nitré cristallin semblable à l'hexanitrodirésorcine (27).

Ces acides se transforment par l'oxydation en composés humiques, ne possédant plus le caractère acide et insoluble dans les alcalis. Les produits intermédiaires de l'oxydation peuvent être encore rétrogradés en acide humique par la fusion potassique.

*
* *

Dans ce résumé de nos connaissances sur les corps humiques, on voit qu'on les connaît encore très peu et qu'il y a encore beaucoup de recherches à faire dans ce domaine.

Nous avons voulu, par le présent travail, qui n'est pour ainsi dire qu'une introduction dans une partie de connaissances sur les corps humiques naturels, contribuer un peu à la connaissance de ces corps, tels qu'ils existent dans les combustibles fossiles.

Nous nous sommes proposé d'extraire ces corps de quelques charbons jeunes de la région du Sud-Ouest mis à notre disposition et de les étudier séparément. Ensuite, nous avons voulu déterminer leur rôle dans la distillation sèche de ces charbons, et enfin étudier les transformations que subissent ces corps pendant le chauffage.

Ces recherches touchent à la question de la transformation des lignites en produits plus condensés, en une sorte « d'anthracite artificiel ». Elle est extrêmement complexe et connue aujourd'hui plutôt empiriquement que scientifiquement.

Nous nous sommes efforcé d'en dégager quelques principes scientifiques.

(27) Strache-Lant, *loc. cit.*, p. 225; *Brenn. Ch.*, 2, 384 (1921).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — L'état des acides humiques dans quelques lignites.

Le premier charbon que nous avons étudié était un charbon des Charbonnages de la Chapelle, de la mine Siorac-de-Belvès, en Dordogne.

Ce charbon doit être classé parmi les lignites avancés. Il est assez cassant, coloré en brun noir, très hygroscopique et facilement altérable.

Il n'est pas bitumineux, c'est ce qui indique qu'il dérive probablement de plantes pauvres en résines et en gommes.

Pour en extraire les acides humiques, il fallait non seulement le dessécher, mais encore enlever le bitume éventuel. En négligeant cette précaution, on obtient des acides humiques qui sont mélangés avec des produits acides de ces bitumes.

Les bitumes de charbons étant toujours solubles dans le benzène, on les extrait ainsi.

Nous avons extrait 1,50 p. 100-1,80 p. 100 de bitume (en poids) de ce charbon desséché.

Après l'enlèvement du bitume, le charbon est mis à digérer (au bain-marie) avec la lessive de soude ($\frac{N}{2}$) qui dissout les acides humiques. L'ammoniaque dissout de même ces acides qui ne diffèrent pas du tout des acides extraits par la soude.

L'opération est renouvelée plusieurs fois jusqu'à un certain épuisement du charbon.

L'acide humique est extrait à l'état d'humate de soude. Il se présente comme une solution visqueuse, brun noir.

Voici les propriétés de cette solution :

Humate de soude + alcool à 95 degrés...	précipitation.
Humate de soude + benzène.....	rien.
Humate de soude + pyridine conc	précipité.
Humate de soude + alcool dilué.....	dissolution.
Humate de soude + pyridine diluée....	dissolution.
Humate de soude + éther.....	rien.
Humate de soude + chloroforme.....	rien.
Humate de soude + acétone diluée.....	dissolution.
Humate de soude neutralisé + CaCl^2	précipité brun.
Humate de soude neutralisé + $\text{Ba} (\text{NO}^3)^2$	précipité brun.
Humate de soude neutralisé + SrCl^2	précipité brun.
Humate de soude neutralisé + $\text{Mg} (\text{NO}^3)^2$	précipité jaune brun.
Humate de soude neutralisé + CuSO^4 ...	précipité vert.
Humate de soude neutralisé + HgCl^2	précipité jaune.
Humate de soude + acide HCl dilué.....	précipité colloïdal.
Humate de soude + acide H^2SO^4	précipité colloïdal.
Humate de soude + acide HNO^3 dilué....	précipité rouge, pul- vérent, mais colloï- dal.
Humate de soude + acide acétique.....	précipité en partie.
Humate de soude + acide oxalique	rien.

L'acide humique précipité ainsi par l'acide chlorhydrique est lavé à plusieurs reprises, puis redissous dans la soude et reprécipité de nouveau, lavé et séché. Il est d'une couleur brune à l'état humide et devient noir en se desséchant. Cet acide se dissout de nouveau dans la pyridine diluée. Nous avons constaté que la pyridine concentrée ne le dissout pas.

La dissolution dans la pyridine présente exactement les mêmes propriétés que la dissolution ci-dessus de l'humate de soude.

Il est à remarquer que l'alcool éthylique, même à chaud, ne dissout presque pas cet acide à l'état humide, mais il dissout une partie (environ 11 p. 100) de cet acide desséché. C'est probablement l'acide *hymatomélanique* qui est ainsi dissous par l'alcool.

La solution alcoolique est d'une couleur jaune clair. Évaporée à sec, elle dépose un résidu jaune, entièrement soluble dans l'alcool, soluble également dans l'acétone, la pyridine et les alcalis.

Cet acide hymatomélanique donne des sels qui sont (sauf les sels alcalins) insolubles. Cet acide précipité d'une dissolution dans la soude, par un acide minéral, se présente sous forme d'un corps jaune colloïdal, brunissant par séchage.

Il semble donc que c'est un autre acide humique, correspondant probablement à l'acide hymatomélanique décrit par Hoppe-Seyler et Sven Odén.

L'acétone concentrée dissout aussi à chaud une partie (environ 14 p. 100) de l'acide humique brut extrait du charbon précipité et séché; cette dissolution est brune, plus terne que celle obtenue avec l'alcool (28). L'alcool à 95 degrés ne précipite rien de cette solution acétonique.

Mais nous avons remarqué le fait suivant, qui est très important :

Dans cette solution acétonique, il se fait, après quelque temps, un précipité brun colloïdal. La solution devient, par suite, de plus en plus claire, tandis que dans la solution alcoolique (ci-dessus) aucun phénomène ne se produit.

Il semble donc, d'après cela, que l'acétone n'aurait dissous vraiment que l'acide *hymatomélanique* et que

(28) Nous avons aussi essayé l'extraction du charbon lui-même (débarrassé des bitumes) par l'acétone, mais elle n'extrait rien.

l'acide humique proprement dit n'était dissous qu'à l'état colloïdal (en suspension), c'est ce qui provoquait sa précipitation ultérieure. Baumann a prétendu que, généralement, les solutions de ces acides (humates alcalins) ne sont que des solutions colloïdales. Mais il semble que ce soient de vraies solutions, car on ne peut provoquer aucune précipitation (ou floculation) par des solutions salines (29), elles ne se décolorent pas et ne précipitent pas par agitation avec le noir animal.

Nous avons observé l'évaporation lente de l'humate alcalin et du sel de soude de l'acide hymatomélanique sous un microscope polarisant. A la limite entre la solution et le sel desséché, on voit nettement la tendance de la solution à former de très petits sphéroïdes très caractéristiques.

D'après Sven Odén, qui a aussi étudié ce phénomène, ces sphéroïdes indiqueraient que les humates alcalins doivent avoir une structure sphéro-cristalline (30), mais cette constatation de Sven Odén est bien vague.

L'acide hymatomélanique présente d'ailleurs toutes les analogies avec l'acide humique proprement dit, envers les solvants organiques.

Pour mieux caractériser ces deux acides humiques extraits du charbon, nous avons analysé quelques sels de ces acides pour établir un poids moléculaire équivalent, car la cryoscopie et toutes les déterminations analogues du poids moléculaire sont inapplicables avec les acides humiques. On ne sait pas le vrai poids moléculaire de ces corps humiques, il est inconnu, de même que leur constitution.

(29) Tout au moins dans les solutions de corps humiques naturels, car nous avons réussi à provoquer la floculation par NaCl chez les acides humiques artificiels obtenus par auto-oxydation à partir de la lignine.

(30) Sven Odén, *loc. cit.*, p. 104.

Analyse (dosage) de sels de l'acide humique proprement dit. — Tous les sels de cet acide ont été obtenus par précipitation d'une solution neutralisée de l'humate de soude avec les solutions des métaux correspondants. Les précipités ont été fortement lavés (pendant quelques jours) et desséchés, sous vide, à la température ordinaire. Le séchage à l'étuve n'est pas à recommander, car il nous semble qu'il se produit vers la température de 100 degrés un commencement de décomposition ou d'oxydation.

Sel de calcium. — Précipité brun colloïdal, insoluble dans tous les solvants.

0 gr. 2130 du sel ont donné par incération 0 gr. 0195 de CaO correspondant à 9,15 p. 100 de CaO ou à 6,35 p. 100 de Ca.

En admettant qu'il y a quatre groupes carboxyles ou oxydriles (31), il y aurait deux atomes de Ca dans la molécule, cela nous donne pour le poids moléculaire total :

$$\text{P.M.c} = \frac{2 \times 40 \times 100}{6,35} = 1259.$$

Calculé pour l'acide H4 (OR hum.) = 1123.

Sel de baryum. — Précipité brun colloïdal, insoluble dans tous les solvants.

0 gr. 1860 du sel donnent par incération 0 gr. 0410 de BaO correspondant à 22,04 p. 100 de BaO ou à 19,74 p. 100 de Ba, d'où :

$$\text{P.M.c} = \frac{2 \times 137 \times 100}{19,74} = 1388.$$

Calculé pour l'acide H4 (OR hum.) = 1118.

(31) D'après W. Ostwald, *Ztsch. f. phys. Chem.*, I, 105 (1887), et Sven Odén-Assarion, *loc. cit.*, p. 95.

Analyse des sels de l'acide hymatomélanique. —

Ces sels ont été obtenus de la même façon que les sels de l'acide humique proprement dit, à partir d'une solution alcaline et neutralisée de cet acide.

Sel de calcium. — Précipité colloïdal jaune brun. Insoluble dans tous les solvants.

0 gr. 2570 du sel donnent par incération 0 gr. 039 de CaO correspondant à 15,17 p. 100 de CaO ou à 10,83 de Ca, d'où (en admettant encore que l'on a affaire à un acide tétrabasique) :

$$\text{P.M.c} = \frac{2 \times 40 \times 100}{10,35} = 772.$$

Calculé pour l'acide H4 (OR hym) = 696.

Dosage alcalimétrique de l'acide hymatomélanique.

— Cet acide étant beaucoup moins coloré que l'acide humique proprement dit, nous avons pu faire aussi un dosage alcalimétrique.

La solution alcoolique de cet acide était évaporée, le résidu pesé et redissous de nouveau dans l'alcool à 95 degrés a donné :

0 gr. 260 de l'acide ont nécessité, pour la neutralisation complète, en présence de phtaléine de phénol : 0 gr. 0558 de NaOH.

D'où :

$$\text{P.M.c} = \frac{0,260}{0,0558} \times 40 \times 4 = 744.$$

*
* *

Ces dosages montrent d'une façon indirecte, en admettant que ces acides humiques sont tétrabasiques (mais ce n'est pas sûr pour l'acide hymatomélanique, pour lequel il n'a pas été possible de mesurer le poids molé-

culaire par cryoscopie), la condensation approximative de la molécule des deux acides humiques, c'est-à-dire de l'acide humique avec un P.M.c d'environ 1120 et de l'acide hymatomélanique, dont le P.M.c doit être compris entre 690 et 750.

La condensation moléculaire de l'acide hymatomélanique est donc sensiblement plus petite que celle de l'acide humique proprement dit.

II. — Transformations des acides humiques pendant la distillation sèche des charbons.

La distillation sèche des charbons donne lieu à un dégagement des produits volatils, tels que les goudrons, l'eau et les gaz incondensables.

On n'est pas encore assez renseigné sur l'origine de ces goudrons. Les uns prétendent que ce sont uniquement les bitumes qui donnent ces goudrons, et les autres pensent que c'est la décomposition partielle des acides humiques qui leur donne naissance.

Il est bien établi que les charbons bitumineux donnent plus de goudrons que les charbons maigres et les lignites.

D'autre part, même après l'enlèvement des bitumes à l'aide d'un solvant, les charbons donnent encore des goudrons. Il est vrai qu'il est difficile d'enlever avec les solvants la totalité des bitumes, mais on ne peut pas trouver une relation directe entre la teneur des charbons en bitume et la quantité des goudrons formés.

Nous sommes donc amené à penser que les acides humiques doivent jouer quelque rôle dans la formation des goudrons.

Distillation sèche de l'humate de calcium. — Cet humate a été obtenu par précipitation avec CaCl_2 à par-

tir de l'humate de soude neutralisé, extrait directement du lignite.

La distillation sèche de l'humate de calcium donne de l'eau, une petite quantité d'une huile et un coke résiduel (86,5 p. 100).

Jusqu'à 150 degrés, c'est principalement de l'eau qui passe, mais il y a à côté des traces d'un corps qui dégage une odeur spéciale et pénétrante. Cette huile a été remarquée aussi par Berthelot (32).

Après 180 degrés, commence à passer une huile jaune clair, dont la quantité est approximativement 2 p. 100 de l'humate mis à distillation. Cette huile rappelle exactement l'odeur des goudrons obtenus par la distillation directe des charbons.

Nous voyons d'après cela qu'il se forme un peu d'huile par la distillation sèche de l'acide humique. L'acide humique doit subir aussi cette même décomposition pendant la distillation sèche des charbons.

Mais un doute subsiste, car il se peut bien que l'humate de calcium extrait soit un peu mélangé avec le bitume du charbon qui est resté dans celui-ci après l'extraction par le benzène.

Pour s'assurer qu'il n'y a plus de bitume extractible, nous avons extrait cet humate de calcium au benzène, mais ce solvant n'extrait rien.

(32) Berthelot, *Recherches sur les composés alcalins insolubles formés par les substances humiques d'origine organique et leur rôle en physiologie végétale et en agriculture*, C. R. Ac. Sciences, **141**, 433-454 (1905).

Il a observé que la distillation d'un acide humique artificiel (obtenu à partir du sucre) dégage un produit volatil à odeur éthérée, avec une nuance âcre et irritante, dans une quantité ne dépassant pas 1/2.000. Ce corps rappelle l'acroléine, mais ce n'est pas non plus le furfurol.

Proportion des acides humiques dans les charbons. — Nous avons effectué les recherches qui suivent avec le lignite des mines de Dordogne, et en même temps aussi avec un autre lignite plus jeune, qui nous était fourni par les mines de Lalque (Landes).

Nous avons déterminé dans ces charbons tout d'abord la proportion des acides humiques.

L'extraction par les alcalis étant extrêmement difficile, à cause de la mousse qui se forme, et en même temps très longue, nous avons préféré l'extraction des acides humiques par la pyridine.

Le charbon débarrassé des bitumes (celui de Lalque contient une forte proportion de paraffines, qui est comprise entre 4-7 p. 100 du poids de lignite brut) était mis dans un appareil Soxlet et extrait pendant trente-six à quarante heures par la pyridine diluée avec de l'eau (parce que nous avons constaté que la pyridine concentrée dissout difficilement les acides humiques).

La dissolution extraite a été évaporée à siccité et les acides ont été pesés.

Voici les résultats de cette première extraction :

	Lignite de mines de	
	la Dordogne.	Lalque.
	P. 100.	P. 100.
Acides humiques libres extraits..	6,02	8,98
Résidu.....	93,61	90,25

Mais comme dans les charbons il y a encore des acides humiques qui se sont déjà un peu polymérisés, nous avons voulu extraire aussi ces acides. Pour cela, nous avons procédé de la façon suivante :

Les charbons débarrassés du bitume et extraits par la pyridine ont été soumis à la fusion alcaline, avec dix fois leur poids de potasse solide, à l'abri de l'air. Par ce traitement, les acides humiques polymérisés se sont

transformés en acides humiques libres. Le produit de la fusion était repris par la potasse diluée et les acides humiques précipités par l'acide HCl. Ils ont été lavés et séchés.

Voici les résultats de cette deuxième extraction rapportés au résidu (sur les charbons sans bitume et extraits par la pyridine) :

	Lignite de mines de	
	la Dordogne.	Laluque.
	P. 100.	P. 100.
Acides humiques libérés.....	31,5	38,6
Résidu.....	66,85	61,1

Nous avons répété sur ce résidu une deuxième fusion potassique qui nous a donné de nouveau les acides humiques libres.

Voici les résultats :

	Lignite de mines de	
	la Dordogne.	Laluque.
	P. 100.	P. 100.
Acides humiques libérés.....	6,7	6,3
Résidu.....	92,6	92,9

La troisième fusion potassique ne nous a plus donné d'acides humiques.

En totalité, la proportion des acides humiques rapportée aux charbons secs sans bitume est donc :

Pour la lignite de Dordogne, 38,32 p. 100 ; de Lalluque, 48,72 p. 100.

On voit, d'après cela, que presque la moitié de ces charbons est constituée par les acides humiques. Il y a certainement une relation entre cette teneur en acides humiques et l'âge géologique des charbons. Un plus grand nombre de charbons étudiés nous aurait permis probablement d'en tirer des rapports et des conclusions.

Distillation sèche des charbons humiques. — Nous avons ensuite cherché à voir les différences dans la distillation sèche des charbons, en opérant avec ou sans acides humiques.

La distillation sèche du *lignite des mines de la Dordogne* nous a fourni les résultats suivants :

Humidité de départ (sur le charbon desséché pendant plusieurs jours à la température du laboratoire) : 17,23 p. 100.

	Charbon brut.	Charbon extrait au benzène.
	P. 100.	P. 100.
Goudron + eau.....	23,60	22,37
Goudron seul.....	5,55	5,15
Coke.....	50,77	51,80
Gaz et pertes.....	20,08	20,68

La distillation sèche du *lignite des mines de Lahuque* nous a fourni les résultats suivants :

Humidité de départ (sur le charbon desséché pendant plusieurs jours à la température du laboratoire) : 13,08 p. 100.

	Charbon brut.	Charbon extrait au benzène.
	P. 100.	P. 100.
Goudron + eau.....	24,80	23,34
Goudron seul.....	11,26 (33)	8,76
Coke.....	53,85	55,20
Gaz et pertes.....	11,09	13,70

Ensuite, nous avons distillé ces lignites, mais sans acides humiques libres, c'est-à-dire les charbons sans bitumes et nous les avons extraits par la pyridine.

(33) Ce goudron est constitué principalement de la paraffine.

Voici les résultats :

	Lignites de	
	la Dordogne.	Laluque.
	P. 100.	P. 100.
Goudron + eau	24,38	29,60
Goudron seul	5,10	8,55
Coke	52,06	54,18
Gaz et pertes	18,46	7,67

On voit, d'après ces résultats, tout d'abord que la quantité des goudrons reste presque invariable après l'enlèvement du bitume chez le lignite de Dordogne. Chez le lignite des mines de Lалуque, cette quantité descend de 11,26 p. 100 à 8,76 p. 100, mais cette différence est due uniquement à ce fait que le benzène extrait presque autant de paraffines, et les goudrons obtenus par la distillation du charbon (traité par le benzène) contiennent moins de paraffines.

D'autre part, nous voyons une différence très minime dans la distillation entre les lignites ayant des acides humiques libres et les lignites n'ayant plus ces acides.

Les paraffines n'ayant d'ailleurs aucun rapport avec les acides humiques libres, il semble donc que la formation et la quantité des goudrons ne sont pas nécessairement liées à la présence ou à la destruction des acides humiques dans le charbon.

Il nous semble plutôt que les acides humiques retiennent fortement les bitumes qui, seuls, donnent les goudrons par la distillation. En éliminant les acides humiques, on met donc en liberté les bitumes qui, ensuite, peuvent se transformer en totalité, pendant la distillation sèche, en goudrons.

III. — Rôle des acides humiques dans la transformation par chauffage des charbons et dans la formation du coke.

La transformation des charbons par le chauffage est un phénomène assez complexe, de même que la cokéfaction dont les causes ne sont pas encore assez connues. La pratique industrielle de transformation des charbons cokéfiant en coke métallurgique était basée jusqu'à ces dernières années, uniquement sur l'empirisme. Audibert et Delmas (34) ont étudié dernièrement scientifiquement ce procédé industriel de la cokéfaction.

Toutes ces transformations des charbons pendant le chauffage doivent être liées aux propriétés des corps humiques, et ce n'est que par une étude particulière de ces corps qu'on pourra élucider un peu ces questions.

Étude des transformations des corps humiques. — Nous avons constaté qu'en évaporant l'extrait à la pyridine à sec (c'est ce qui s'est produit un peu au-dessus de 110 degrés), cet extrait se polymérise déjà de telle façon que la pyridine diluée ne redissout pas plus de 20 p. 100 de l'extrait sec primitif.

Cet extrait sec primitif, qui a dû dissoudre à côté de l'acide humique proprement dit aussi de l'acide hymatomélanique, n'est pas du tout soluble dans l'alcool ni dans l'acétone. Cela indique que l'acide hymatomélanique s'est transformé déjà pendant l'extraction en acide humique proprement dit.

(34) *Contribution à l'étude du mécanisme de la transformation de la houille en coke, Chimie et Industrie*, 3 et 5 (1927).

Nous avons vu plus haut que la distillation sèche des acides humiques dégage une assez forte proportion d'eau, qu'on peut expliquer par la formation d'anhydrides humiques insolubles, ou des lactones humiques.

Il y a aussi un dégagement de CO^2 , qui s'explique par la rupture des groupes COOH .

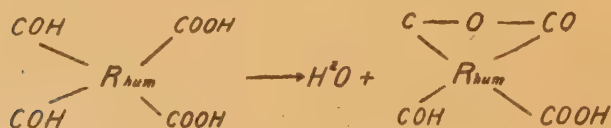
Nous avons étudié la décomposition de l'acide humique brut (précipité par HCl) et la formation de CO^2 .

Jusqu'à 150 degrés, il n'y a pas de dégagement de CO^2 . A partir de 150 degrés, le dégagement commence (nous avons observé cela d'après le trouble dans l'eau de baryte); vers 200 degrés, il y a un maximum, tandis que vers 260 degrés le dégagement de CO^2 cesse.

Les acides humiques artificiels que nous avons obtenus à partir du sucre commencent à dégager le CO^2 déjà vers 100 degrés.

D'après cela, nous pouvons nous expliquer les transformations des corps humiques naturels.

Dans les charbons très jeunes, il y a des acides humiques libres, dans une proportion qui ne doit pas dépasser 15 p. 100. Ces acides se dissolvent dans les alcalis (par un chauffage léger) et dans la pyridine à l'ébullition (vers 120 degrés). Mais dans ce dernier cas, il y a en même temps une polymérisation. On peut penser qu'il se forme une (mono) lactone, ce que nous pouvons schématiser ainsi :



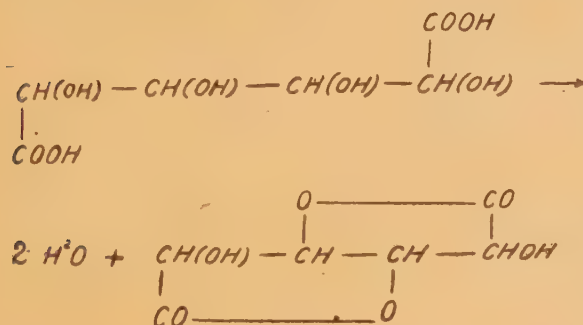
où R_{hum} . est le complexe humique.

Cette transformation se produit déjà vers 100 degrés. Les acides humiques qui étaient primitivement bruns deviennent noirs.

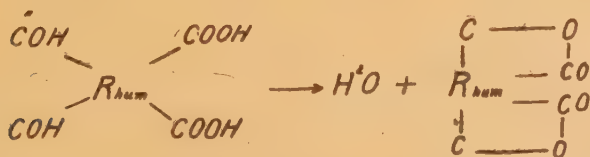
Cette mono-lactone est donc noire, insoluble dans les alcalis, dans la pyridine, mais peut être solubilisée par un chauffage prolongé avec ces mêmes solvants aqueux. Il se reforme de l'acide humique possédant quatre groupes acides saturables par les métaux.

Ainsi, l'extrait sec à la pyridine, qui n'était soluble qu'en partie (20 p. 100) dans la pyridine diluée, s'est totalement solubilisé en le laissant digérer pendant dix heures avec la pyridine diluée à chaud.

A côté de ces acides libres, il y a dans les charbons jeunes jusqu'à 50 p. 100 d'acides humiques qui sont plus condensés, probablement en dilactones; ainsi nous trouvons chez les acides-alcools :



On peut faire semblablement un schéma pour les corps humiques :

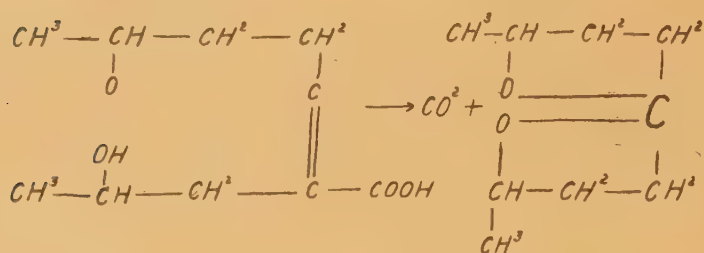


Ces dilactones se transforment en acides humiques par fusion potassique.

Mais à une température plus haute, ces lactones humiques se transforment en composés humiques,

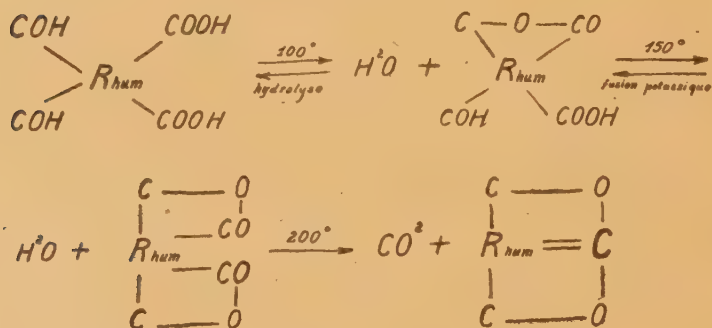
qui ne peuvent pas être retransformés en acides humiques.

De même que les lactones se condensent dans des corps mal connus appelés *oxétones* d'après le schéma :



les corps humiques (les dilactones humiques) se transforment probablement en telles oxétones humiques.

Nous pouvons faire ainsi un schéma complet de transformations des corps humiques :



Ces transformations des corps humiques doivent se produire déjà jusqu'à 250 ou 300 degrés.

A partir de 300 degrés, les corps humiques se décomposent avec le départ de divers hydrocarbures qui se dissocient à leur tour en donnant finalement le méthane, l'hydrogène et le carbone élémentaire.

Analyse élémentaire de quelques corps humiques.

— Pour mieux interpréter ces transformations, nous avons fait quelques combustions, en vue d'être fixé sur la répartition élémentaire du carbone, de l'hydrogène et surtout de l'oxygène.

Nous avons fait l'analyse de l'acide humique brut du charbon des mines de Dordogne, de ce même charbon extrait à la pyridine (donc sans acides humiques libres) et du coke de ce même charbon.

1° *Analyse élémentaire de l'acide humique.* — 0 gr. 213 de la substance desséchée (à 60 degrés) donnent (les cendres soustraites de la substance) :

0 gr. 0978 H²O
et 0 gr. 450 CO²

correspondant pour cent à :

3,15 p. 100 de H
et 57,60 p. 100 de C.

En rapprochant ceci du poids moléculaire approximatif de l'acide humique proprement dit (P.M = 1120), nous trouvons comme formule approximative :



2° *Analyse élémentaire du charbon extrait à la pyridine et desséché à 120 degrés.* — 0 gr. 256 de la substance (cendres déduites) ont donné :

0 gr. 112 H²O
et 0 gr. 607 CO²

correspondant pour cent à :

4,90 p. 100 de H
et 64,66 p. 100 de C.

3° Analyse élémentaire du coke restant après une distillation sèche ne dépassant pas la température de 700 degrés. — 0 gr. 198 de la substance (cendres déduites) donnent :

0 gr. 0638 H²O
et 0 gr. 6480 CO²

correspondant pour cent à :

3,61 p. 100 de H
et 89,25 p. 100 de C.

Résumons ces résultats dans un tableau :

	C %.	H %.	(O + N) %.	Total %.
Acide humique..	57,60	5,15	37,25	100
Lignite sans acide humique libre..	64,66	4,90	30,44	100
Coke du lignite..	89,25	3,61	7,14	100

Il en résulte que la proportion de l'oxygène dans les corps humiques est assez élevée (35).

Nous avons encore dans le coke du lignite, au minimum 5 p. 100 d'oxygène [7,14 p. 100 (O + N) — 2]. Cela correspondrait pour un P.M. (moyen des corps humiques) de 1.000 à 3 atomes d'oxygène. On peut supposer que deux de ces atomes sont fixés dans le groupement oxétonique et un atome pourrait bien être sur le noyau furanique, si nous admettons, d'après Marcussou, son existence dans les corps humiques.

(35) Il faut calculer un maximum de 2 p. 100 de l'azote qui n'entre pas dans la constitution des corps humiques mais y demeure adsorbé (Sven Odén, *loc. cit.*, p. 101).

La teneur des lignites en azote varie entre 0,4-2,5 p. 100 (Strache-Lant, *loc. cit.*, p. 245).

*
* *

La cokéfaction des lignites. — Tous les charbons ont la propriété de donner par la distillation sèche un résidu appelé coke. Ce coke a un pouvoir calorifique sensiblement plus élevé que le charbon brut, et peut servir pour les divers usages industriels (réduction, chauffage, gazéification). Mais les charbons donnent en général rarement un coke aussi utilisable, et les lignites ne le donnent presque jamais.

On peut donc distinguer deux sortes de charbons : ceux qui donnent un coke industriel et ceux qui ne le donnent pas. On désigne sous la dénomination de « cokéfaction » la distillation de quelques charbons, en vue de donner des cokes *utilisables* pour la fonderie et la métallurgie.

Juptner, Muck, Rau, Le Chatelier, Parr-Ollin, Lewes, Boudouard, Liey, Hodurek et Fischer-Schrader, ont fait des recherches sur les causes de la cokéfaction de certains charbons.

Boudouard (36) a le premier signalé le rapport entre la teneur en acides humiques et le pouvoir de la cokéfaction des charbons. D'après lui, les acides humiques empêchent la cokéfaction. Plusieurs auteurs cherchent la diminution du pouvoir cokéfiant dans l'oxydation des bitumes.

Nous avons fait quelques recherches sur la cokéfaction de nos lignites. Il va de soi que le coke obtenu à une très haute température et provenant de ces lignites ne peut avoir aucun emploi métallurgique, car il est trop cassant et trop peu homogène.

Le résidu qui reste dans la cornue après la distilla-

(36) Boudouard, *Action de l'air et des agents oxydants sur les charbons*, *Comptes R. Ac. Sciences*, 148, 284-286 (1909).

tion sèche des lignites (de Dordogne et de Lalouque) bruts, de même que des lignites débarrassés du bitume, n'est qu'une poudre.

Mais le résidu de la distillation sèche des lignites extraits à la pyridine se prend déjà en une masse, très cassante toutefois et friable entre les doigts.

Le résidu obtenu par la fusion potassique (on enlève les acides humiques lactonés) donne pendant la distillation sèche quelques signes d'une bonne cokéfaction. Le coke obtenu est dur et pas trop cassant.

Nous avons constaté ce fait intéressant :

En laissant dans le résidu de la fusion potassique une petite quantité des acides humiques libérés à l'état d'humate de potasse (qui est solide à la température ordinaire), la cokéfaction marche très régulièrement, il y a une fusion de la masse (probablement que c'est l'humate de potasse qui fond), de sorte que le coke résiduel est très dur, mais cendreux.

De même, quand nous avons ajouté à ces charbons issus de la fusion potassique, avant la distillation, un peu d'asphalte naturel ou de bitume naturel (environ 8-10 p. 100 du poids de charbon mis en œuvre) (37), la cokéfaction était dans ce cas aussi régulière qu'en présence de l'humate de potasse. Le coke résiduel n'est plus cendreux.

Ces faits peuvent nous donner une explication des phénomènes observés pendant la cokéfaction des lignites.

Les lignites sont constitués principalement par les acides humiques libres et les acides humiques lactones. Ces acides perdent pendant le chauffage progressivement l'eau et CO_2 . Ce départ est très brusque dans la

(37) Il faut faire un mélange très homogène.

cokéfaction où il s'agit d'atteindre rapidement une haute température, et il occasionne la rupture de ces lignites. Ces gaz en sortant brusquement désagrègent la structure de ces lignites et le coke résultant n'est qu'une poudre.

Il en est tout autrement avec les gaz qui proviennent de la décomposition des corps humiques à une température sensiblement plus haute. Ces gaz se dissocient en déposant dans les cavités du charbon le carbone élémentaire, c'est ce qui augmente la solidité du coke résiduel.

Cette décomposition de la masse par cokéfaction, due aux acides humiques, peut être diminuée par la présence de composés qui fondent à la température où les produits de la décomposition des acides humiques prennent naissance. Car, en fondant, ces composés empêchent la sortie brusque de ces gaz, les dissolvent en partie et évitent ainsi la désagrégation. D'autre part, ces composés qui fondent amènent toute la masse du charbon en un état demi-fluide qui est la condition nécessaire pour avoir un bon coke métallurgique.

Cette interprétation doit satisfaire aussi ceux qui prétendent que l'oxydation des bitumes empêche la cokéfaction. Ainsi, Parr prétend que l'oxydation des résines dans les charbons diminue le pouvoir de cokéfaction. Cela est d'autant plus vrai que les résines peuvent se transformer en produits qui fondent plus difficilement ou en produits acides, devenant ainsi comparables aux acides humiques, par ce fait qu'ils dégagent (décomposition du groupe acide) l'eau et CO^2 jusqu'à 300 degrés.

Nous avons réussi à transformer la paraffine extraite du lignite de Lалуque en un produit semblable aux corps humiques (insoluble dans le benzène) par un chauffage prolongé avec la soude concentrée.

Cette paraffine ainsi oxydée devient noire et insoluble même dans les alcalis, mais facilement décomposable par la distillation pyrogénée.

*
* *

La valorisation des lignites par un chauffage préalable à basse température. — Les lignites étant très humides (ayant jusqu'à 30 p. 100 d'eau) et possédant une grande quantité d'acides humiques ne sont pas trop utilisables pour le chauffage industriel ou domestique, par suite de leur facile désagrégation.

D'après nos essais, exposés plus haut, nous pensons qu'on peut remédier à cet inconvénient en les chauffant préalablement très lentement jusqu'à une température de 250-300 degrés, de façon à éliminer progressivement l'eau, CO^2 des acides humiques, une partie du soufre éventuel (à l'état de H^2S) et une partie des goudrons. Ainsi on transformerait les acides humiques libres en acides humiques lactones et en produits plus condensés, répondant probablement aux dilactones et oxétones humiques.

On devrait transformer ainsi les lignites et les charbons jeunes en combustible plus solide ayant un pouvoir calorifique plus grand, et qui ne se désagrégerait plus pendant le chauffage à haute température.

Ce résultat est préconisé déjà depuis plusieurs années, mais les recherches (industrielles) se font d'une manière tout à fait empirique.

Il faudrait faire, par contre, pour chaque espèce de charbon une étude complète de transformations de ces corps humiques. Il faut déterminer dans chaque cas la quantité des acides humiques libres et lactonés, qu'il faut transformer par un chauffage lent en com-

posés humiques stables, la quantité des gaz et des goudrons qu'on peut dégager sans nuire à la solidité du résidu. On aurait ainsi un *semi-coke* d'une valeur plus grande, facile et économique à transporter et utilisable pour divers genres du chauffage industriel ou domestique.

CONCLUSIONS

1° Nous avons séparé du lignite des mines de Siorac-de-Beivès (en Dordogne) deux acides humiques : l'acide humique proprement dit et l'acide hymatomélanique, et étudié leurs propriétés physiques. Par le dosage de quelques sels de ces acides non cristallisés, nous avons déterminé leurs poids moléculaires approximatifs. Le poids moléculaire de l'acide humique proprement dit serait d'environ 1120 et celui de l'acide hymatomélanique (en admettant qu'il est tétrabasique) d'environ 720.

2° Nous avons essayé de définir le rôle des acides humiques dans la distillation sèche des charbons. Ce rôle se réduit probablement à l'enveloppement physique des bitumes, de sorte que ceux-ci ne peuvent donner en totalité des goudrons qu'après enlèvement ou destruction des acides humiques.

3° Nous avons étudié les transformations, dues à la chaleur, des acides humiques en corps humiques plus condensés, répondant schématiquement aux lactones, aux dilactones et aux oxétones des corps humiques.

4° Enfin nous avons étudié l'action des corps humiques sur la cokéfaction des charbons et indiqué un moyen de valorisation industrielle des lignites par un chauffage préalable, à une basse température ne dépassant pas 300 degrés.

(Laboratoire de l'Institut du Pin).

PREMIÈRE THÈSE

DEUXIÈME PARTIE

**Contribution à l'étude des colorations
de la lignine.**

La lignine, un des principaux constituants des végétaux supérieurs, est facilement caractérisée par des réactions colorées.

Beaucoup de colorants semblent agir seulement par adsorption et non par combinaison chimique avec la lignine.

Ainsi les colorants synthétiques du groupe de l'indigo colorent les cellules des végétaux presque uniquement par le phénomène de l'adsorption. Différents colorants, proposés par des botanistes pour distinguer les constituants du bois, nous semblent inefficaces. Nous n'avons pas pu obtenir une coloration de la lignine uniforme sous le microscope, même par notre méthode de compression (qui sera décrite plus loin) avec divers réactifs de la lignine. Pour déceler les substances autres que la lignine sous le microscope, l'anisol nous a donné les meilleurs résultats, parce qu'il colore la lignine en vert pâle et l'ensemble des matières autres que la lignine en brun. L'adsorption superficielle est, dans la plupart des cas, la cause des difficultés qu'on rencontre dans l'étude microscopique des divers constituants des végétaux.

Parmi les colorants qui semblent agir par simple adsorption, il faut ranger d'abord les anthocyanes proposés par Gertz (1) et étudiés par Willstætter (2) :

(1) Gertz, *Zeit. für wiss. Mikroskopie*, 33, 7 (1916).

(2) *Berichte*, 47, 2865 (1914).

Gertz les emploie pour caractériser la lignification. On opère avec une solution aqueuse et acidifiée par l'acide sulfurique, et les coupes deviennent bientôt rouge pourpre. Par traitement ultérieur avec l'acétate de plomb, la coloration vire au bleu vert. Mais Fuchs (3) remarque que les anthocyanes colorent encore les fibres non lignifiées et même les albuminoïdes.

D'autres colorants agissant sans doute de la même manière sont indiqués : ce sont des dérivés benzéniques, des composés hétérocycliques (fisétine) et même des alcaloïdes comme la berbérine. Souvent, on peut décolorer le bois coloré par ces substances, d'après Schramm (4), par une simple extraction. C'est ainsi que nous avons coloré le bois en jaune par l'azobenzol et éliminé la couleur par lavage à l'alcool. Schramm admet de même que les diverses colorations qu'on rencontre sur un même arbre pendant la période de sa croissance (ou décroissance) proviennent uniquement de l'action de semblables pigments aromatiques. D'après lui, le brunissement du bois serait dû à la présence du fer.

Nous pouvons ajouter à ces phénomènes d'adsorption l'existence de petites taches noires dans certains bois. Ces pigments noirs, qui sont pour ainsi dire absorbés par le tissu ligneux, ne proviennent pas de l'extérieur, mais ils se forment à l'intérieur par l'oxydation ou l'humification des parties du tissu ligneux (5). Will et Tschirch ne les prennent pas pour des produits de carbonisation, mais admettent l'adsorption des pigments noirs (6).

(3) Fuchs, *Die Chemie des Lignins*, p. 7, Berlin, 1926.

(4) Schramm, *Jahresb. Ver. angew. Bot.* (1907).

(5) V. sur ces pigments : Molitsch, *Sitz. B. Wien. Akad.* 1/2, 80 (1879); Belohoubek, *Botan. Zent.*, 293 (1884).

(6) Will et Tschirch, *Arch. pharm.*, 237, 369 (1889).

Différence entre les divers modes de coloration.

— Y a-t-il donc une grande différence entre les divers modes de coloration? Quoiqu'on admette aujourd'hui une grande différence entre la coloration par l'adsorption et la coloration vraiment chimique, les choses ne sont pas si simples, car à côté du phénomène de l'adsorption, il y a encore le phénomène de simple absorption par diffusion.

Tandis que les phénomènes de l'adsorption sont concentrés sur la surface des membranes, la diffusion d'un colorant n'est pas provoquée par des forces moléculaires d'adhésion, mais simplement par la nature hétérogène des membranes lignifiées.

Mais à côté de l'absorption, il y a encore l'adsorption sélective. En effet, L. Vignon (7) d'un côté, et Briggs (8) de l'autre, ont montré que des matières solides insolubles, mais à fonctions chimiques déterminées, fixent ou ne fixent pas des matières colorantes réellement dissoutes, suivant les fonctions chimiques en présence. Ils admettent que l'affinité chimique est la force qui détermine la fixation, par certaines surfaces, de certaines substances réellement dissoutes dans les fluides (liquides ou gaz) en contact avec les surfaces.

Vignon dit : « Les phénomènes dits d'adsorption comprennent en somme deux cas tout à fait distincts : les substances en fausse solution ou en suspension sont fixées par l'attraction particulière, celles qui sont réellement dissoutes obéissent à l'affinité chimique. »

A. Baumann et E. Gully ont montré que chez certaines tourbes, par l'adsorption des sels neutres, ces

(7) L. Vignon, *Compte rendu*, 154, 173 (1910).

(8) Briggs, *J. of Physical Chem.*, 9, 617 (1905).

sels se décomposent en libérant une petite quantité d'acide (9).

Aujourd'hui, on ne connaît pas beaucoup mieux cette adsorption sélective.

On admet plusieurs causes d'adsorption, et cette adsorption sélective doit être classée dans l'adsorption par valences restantes.

On peut prendre l'adsorption aussi comme le premier stade de la combinaison chimique ultérieure (10).

Cette adsorption sélective peut être interprétée par la théorie de Perrin qui a démontré que si un corps solide est électrisé positivement au contact d'un liquide, sa charge positive augmente si on ajoute un acide monobasique; elle diminue graduellement, puis devient négative si on ajoute des quantités croissantes d'alcali. Un phénomène inverse se produit si le corps solide est électrisé négativement. L'adsorption est produite ainsi par migration électrique (osmose électrique ou cataphorèse).

On ne peut donc pas diviser nettement les colorants de la lignine, par exemple en colorants qui la colorent par l'adsorption et en colorants qui la colorent à cause d'une réaction chimique.

Il faut plutôt supposer que tous ces cas se retrouvent côte à côte quand on colore la lignine.

Nous avons effectué plusieurs séries d'expériences de coloration avec la phloroglucine, et nous avons remarqué qu'il s'agit ici non seulement d'une réaction chimique, mais encore d'une adsorption sélective.

Nous avons effectué ces expériences sur 1 gramme de

(9) Baumann u. Gully, *Untersuch. über Humininsäuren*, II (1910).

(10) Duclaux, *Les colloïdes*, p. 202, Paris (1925).

sciure du pin maritime avec 5 cc. de la solution de phloroglucine.

La phloroglucine dissoute dans l'alcool ne colore pas du tout la sciure. La solution de phloroglucine dans l'acide chlorhydrique concentré est colorée par elle-même en rouge orangé.

La coloration finale de la sciure en présence de l'acide chlorhydrique dépend de la durée de l'attaque et de la concentration.

La loi générale d'équilibre qui réagit l'adsorption étant :

$$X = Kc^n$$

où X = concentration dans l'adsorbant, c = concentration dans le liquide et n étant un nombre plus petit que l'unité (compris généralement entre 0,1-0,6) et K = constante, K et n sont des constantes pour une substance en solution dans un même solvant et adsorbée dans un même corps solide.

On voit que d'après cette formule :

Quand on met en présence d'un corps adsorbant des proportions successives de corps adsorbable, les premières portions sont retenues beaucoup plus énergiquement que les suivantes.

En augmentant la concentration du liquide, l'adsorption diminue.

Dans notre cas, cela étant inverse, il ne s'agit donc pas de l'adsorption, mais cela doit être une réaction lente.

La nécessité de la présence de l'acide HCl peut nous indiquer, soit qu'il s'agit en partie d'une adsorption sélective, soit d'une hydrolyse par cet acide.

En effet, en présence de l'acide sulfurique, ces colorations sont tout à fait différentes au point de vue de l'intensité de la coloration.

Voici le tableau des expériences effectuées avec la phloroglucine en présence d'acide chlorhydrique :

MÉLANGE COLORANT	COLORATION	
	après 1 heure	après 3 jours
1° Sciure + phl. alcool.	Rien.	Rien.
2° Sciure + 5 cc. phl. alcool. à 1 %.....	Cerise intense.	Cerise intense.
+ 1 cc. HCl.....		
3° Sciure + 5 cc. phl. alcool. à 1 %.....	Cerise intense.	Rouge brun.
+ 5 cc. HCl.....		
4° Sciure + 5 cc. phl. alcool. à 1 %.....	Cerise moins intense, mais vif.	Cerise très intense.
+ 1 cc. HCl.....		
5° Sciure + 5 cc. phl. alcool. à 1 %.....	Cerise orangé pâle.	Cerise orangé.
+ 5 cc. HCl.....		
6° Sciure + 5 cc. phl. aqueuse à 1 %.....	Cerise intense.	Cerise intense.
+ 1 cc. HCl.....		
7° Sciure + 5 cc. phl. aqueuse à 1 %.....	Cerise intense.	Cerise très intense.
+ 5 cc. HCl.....		
8° Sciure + 5 cc. phl. aqueuse à 1 %.....	Cerise pâle.	Cerise intense.
+ 1 cc. HCl.....		
9° Sciure + 5 cc. phl. aqueuse à 1 %.....	Cerise orangé.	Rouge brun.
+ 5 cc. HCl.....		
10° Phloroglucine + HCl. (1 cc. de sol. aq. à 1 % + 1 cc. HCl).....	Cerise orangé.	Cerise brun.

L'effet de l'accroissement de l'intensité de la coloration avec l'accroissement de la concentration et avec la durée de l'action indique les effets d'une réaction lente.

Le virage de la couleur du rouge cerise au rouge orange brun, avec la quantité croissante de l'acide chlorhydrique, démontre une réaction lente entre la solution colorée de la phloroglucine et de l'acide chlorhydrique.

Pour fortifier nos constatations, nous pouvons citer encore le fait suivant observé par Korn (11).

La phloroglucine et l'acide chlorhydrique donnent une coloration rouge avec la pâte de bois mécanique. La coloration est plus intense si on trempe pendant un quart d'heure la pâte dans une lessive de soude à 1 p. 100. La différence est d'autant plus grande que la pâte est plus riche en lignine.

La coloration avec la phloroglucine avait été proposée par Zetsche (12) comme un moyen de dosage colorimétrique de la lignine. Cross (13) et après Fuchs et Neumann (14) ont indiqué d'après cela un dosage gravimétrique.

Nous ne pensons pas qu'on puisse doser ainsi nettement la lignine, car, comme on vient de voir, il s'agit probablement non seulement d'une réaction lente (condensation) entre la lignine et la phloroglucine, comme l'admettaient Fuchs et Neumann, mais encore d'une adsorption ou d'une hydrolyse. Néanmoins, dans les mêmes conditions de concentration, d'activité et de durée, et pour une même espèce de bois, les résultats pourraient être comparables.

Nous avons constaté de même que ces phénomènes, où il s'agit probablement d'une réaction lente, se produisent entre la lignine et les autres phénols aromatiques, et de même avec la fuchsine.

Par contre, nous avons constaté qu'avec les amines primaires aromatiques, telles que l'aniline, la benzidine, la toluidine, la coloration de la lignine n'est plus accompagnée de tels phénomènes. Le maximum de la

(11) Korn, *Wochenbl. Papierfabr.*, 57, 935 (1926).

(12) Zetsche, *Bot. Zentralb.*, 70, 206 (1907).

(13) Cross, *Bevan et Briggs, Papier Ztg.*, 32, 6479 (1907).

(14) Fuchs, *loc. cit.*, p. 53.

coloration est atteint pour ainsi dire instantanément sans qu'il y ait besoin d'une solution acide et de grandes quantités des réactifs.

Ici, nous pouvons déjà parler d'une adsorption directe, répondant assez bien à la loi générale et due probablement aux valences restantes, entre la lignine et le colorant. C'est dans le premier groupe qu'il faut chercher des réactions quantitatives pouvant s'appliquer aux dosages de la lignine.

Enfin, dans un dernier groupe de colorations de la lignine, nous rangerons les colorations qui sont produites en détruisant ou en modifiant le groupe lignine. Ce sont les réactions colorées d'oxydation et de réduction. Généralement, on ne donne pas assez d'attention à ce groupe de réactions colorées, parce qu'elles changent la molécule de la lignine. Mais pour avoir une détermination qualitative ou quantitative de la lignine, cela importe peu pourvu que la coloration soit spécifique. Les réactions colorées d'oxydation sont assez spécifiques de la lignine, comme nous allons le montrer plus loin, et elles méritent plus d'attention.

La pratique de la coloration de la lignine. — La lignine naturelle se trouve toujours en mélange avec les diverses celluloses, matières pectiques, résines et gommes.

Les réactions colorées servent surtout à caractériser ou à déterminer la lignine dans ces mélanges.

On n'a pas fait jusqu'ici assez d'attention à ce fait que la lignine n'est pas répartie uniformément dans ces mélanges. La densité de ces mélanges peut varier et par suite aussi la diffusion de la couleur, l'adsorption et la réaction avec le groupe lignine. En étudiant ces diverses colorations, il faut avoir d'abord une sérieuse technique préparatoire afin de pouvoir comparer ces couleurs et en tirer des conclusions scientifiques.

Afin d'opérer dans des conditions les plus comparables, nous avons adopté une méthode spéciale, par laquelle nous pensons avoir évité les deux grandes erreurs suivantes :

1° Celle provenant de l'inégale densité de la matière première. Nous avons tourné cette difficulté en réduisant la matière première en poudre et en la comprimant de nouveau (et en y incorporant des pigments blancs, comme nous allons l'expliquer ci-dessous). Nous l'avons comprimée avec une presse à agglomérer, modèle qui sert pour faire des comprimés pour la bombe calorimétrique ;

2° Celle provenant de la diversité de coloration de la matière première. En effet, le bois de pin est jaune, la sciure est jaune pâle, la pâte de bois mécanique est plus pâle encore, tandis que la lignine extraite par la méthode de Willstätter est brune et la lignine phénolique est orangée. En colorant la lignine avec diverses nuances, il faut donc tenir compte de la couleur primitive ; c'est ce qui est très difficile et on a négligé cela jusqu'ici.

Nous avons réduit cette difficulté en mettant la substance à colorer en poudre et en y incorporant autant de poudre d'amiante et de verre blanc qu'il fallait pour obtenir une coloration voulue et uniforme. Comme couleur de base, nous avons pris la coloration de la pâte du bois mécanique avec la benzidine. Nous avons ajouté à chaque matière première autant de ces pigments blancs (mais indifférents à la coloration) qu'il fallait pour obtenir avec la benzidine la coloration type. Cette coloration type était la coloration orangé pâle. Nous avons amené tous les comprimés (comprenant la sciure, la sciure extraite et les diverses lignines) à donner avec la benzidine cette même coloration. Il fallait pour cela ajouter à ces comprimés des proportions variables

de pigments blancs. Une fois cette proportion définie vis-à-vis de la benzidine, nous l'avons prise comme base pour tous les essais.

Nous avons effectué la plupart des colorations sur des agglomérés de bois de pin ainsi préparés.

Notre but n'était pas seulement la précision de diverses colorations, mais encore l'étude de l'action des divers constituants du mélange naturel (dans lequel on trouve et on caractérise ordinairement la lignine) sur les réactifs de colorations.

Ainsi, nous avons effectué les essais sur des matières premières (bois du pin maritime) ainsi réparties :

Échantillon n° 1 : La sciure ordinaire ;

n° 2 : La pâte de bois mécanique ;

n° 3 : La sciure dérésinée ;

n° 4 : La lignine de Willstætter ;

n° 5 : La lignine de Willstætter avec laquelle on a comprimé l'extrait sulfurique (1,5 p. 100) de la sciure du bois de pin (qui a servi pour préparer cette même lignine) ;

n° 6 : La lignine de Willstætter avec laquelle on a comprimé un peu d'extraits à la soude. Cet extrait était obtenu (comme l'extrait sulfurique) à partir de la sciure du pin maritime, par une extraction à la soude diluée (à 2 p. 100) ;

n° 7 : La lignine phénolique ;

n° 8 : L'alcali-lignine industrielle.

*
* *

RÉSULTATS

Nous allons décrire successivement tous les réactifs employés et les colorations obtenues sur les échantillons cités ci-dessus, dont nous donnerons seulement les numéros d'ordre. Les résultats obtenus seront interprétés dans un chapitre suivant.

Les amines primaires aromatiques.

Aniline. — L'aniline fut un des premiers réactifs employés pour colorer la lignine dans le bois. Cet usage a été découvert par Runge (15). La lignine est colorée par l'aniline en jaune.

On emploie ordinairement la solution aqueuse des sulfates ou des chlorures de ces amines, d'une concentration de 1 p. 100, et on acidifie un peu par l'acide chlorhydrique ou sulfurique. Il faut opérer avec des solutions équimoléculaires et avec une acidité toujours égale.

Nous avons pris ces solutions à 1 p. 100. Voici les résultats obtenus avec du sulfate de l'aniline acidifié :

Numéro de l'échantillon.	Coloration.
1, 2, 3.....	Jaune pâle.
4.....	Jaune foncé.
5.....	Jaune pâle.
6.....	Jaune orangé.
7.....	Jaune.
8.....	Peu de coloration.

(15) Runge, *Poggendorfs A.*, 31, 65 (1834).

Métatoluidine. — Coloration jaune citée par Grandmougin (16). La para et l'orthotoluidine donnent la même coloration.

Numéro de l'échantillon.	Coloration.
1, 2, 3.....	Jaune pâle.
4.....	Jaune brunâtre.
5.....	Jaune brunâtre.
6.....	Jaune brunâtre.
7.....	Brunâtre.
8.....	Rien.

Benzidine. — Coloration jaune orangé citée par Schneider (17).

Numéro de l'échantillon.	Coloration.
1, 2.....	Orangé.
3.....	Orangé pâle.
4.....	Brunâtre.
5.....	Brunâtre très pâle.
6.....	Brunâtre foncé.
7.....	Orangé brun.
8.....	Rien.

Diméthylaniline. — Grandmougin (18) nie la coloration jaune pâle obtenue quelquefois avec la lignine. Nous avons obtenu avec la diméthylaniline la même coloration qu'avec l'aniline, mais beaucoup plus faible. Il est possible que la diméthylaniline employée n'ait pas été absolument exempte d'aniline. Généralement, les anilines méthylés ne donnent pas de coloration avec la lignine.

(16) Grandmougin, *Ztsch. für Farbenind.*, 5, 321 (1906).

(17) Schneider, *Ztsch. für wiss. Mikr.*, 31, 68 (1914).

(18) Grandmougin, *Berichte*, 40, 2453.

Métaphénylène-diamine. — Coloration orangé brune citée par Molisch (19). De même, l'ortho et la paraphénylène-diamine donnent, d'après Grandmougin (20), la même coloration.

Ce réactif ne nous a pas donné de coloration, même en ajoutant un grand excès d'acide chlorhydrique.

Dans ce groupe des amines primaires, il y a encore lieu de citer ces réactifs de coloration d'après Fuchs (21) :

CORPS	COULEURS	AUTEURS (Années)
α et β naphtylamine (22).	Jaune orangé.	Nickel (1890).
Ortho nitro-aniline. .	Jaune.	Grandmougin (1906).
Méta nitro-aniline . .	Jaune orangé.	»
Para nitro-aniline . .	Orangé rouge.	Bergé 1906).
Toluène diamine. . .	Orangé.	Hegler (1889).
Dyméthyl p. phénylène diamine. . . .	Rouge.	Wurster (1887).
Para amido-diphénylamine	Brune.	Grandmougin (1906).

D'après Czapek (23), nous pouvons ajouter à ce groupe de réactifs de colorations, encore d'autres bases aromatiques :

Ortho-bromophénitidine (Piutti, 1898), lepidine (Ihl, 1890), thiophène (Ihl, 1890), phénylhydrazidine (Senft, 1904). Nous n'avons pu vérifier cette dernière coloration sur aucun de nos échantillons.

(19) Molisch, *Verh. der zool. bot. Ges. Wien.*, 30 (1887).

(20) *Loc. cit.*

(21) *Loc. cit.*

(22) La coloration a été vérifiée par nous.

(23) Czapek, *Biochemie der Pflanzen T.*, 1, p. 689 (1913).

Les amines secondaires aromatiques.

Ces amines colorent aussi la lignine. On a cité les suivantes :

CORPS	COLORATIONS	AUTEURS (Années)
Diphénylamine.	Jaune.	Ellram (1896).
Pyrol	Orange.	Ihl (1890).
Thallin	Orangé.	Hegler (1890).
Indol	Rouge cerise.	Baeyer (1860).
Scatol	Rouge cerise.	Mattirolo (1885).
Carbazol.	Rouge cerise.	Mattirolo (1885).

Nous n'avons pas pu obtenir la coloration avec le carbazol, même avec le carbazol à l'état de vapeur. Les vapeurs des amines secondaires ayant dans leur molécule le groupement pyrol, donnent, d'après Baeyer, une coloration rouge avec la sciure du pin humectée avec l'acide chlorhydrique. On les caractérise même ainsi.

Nous avons constaté une coloration brune avec les vapeurs du carbazol, mais une coloration semblable apparaît aussi avec les vapeurs des amines primaires.

Mais en humectant la sciure avec l'acide azotique, nous avons obtenu une coloration jaune avec les vapeurs de ces amines.

Les phénols et naphthols.

La réaction de coloration de la lignine avec du *phénol ordinaire* ainsi qu'avec des *crésols* n'est pas nette. D'après Runge, le phénol donne une coloration verte ainsi que les crésols, d'après Grandmougin (24).

(24) *Ztsch. für Farbenind.*, 5, 321 (1906).

Ce même auteur a cité aussi les colorations avec les *nitrophénols*. Nous n'avons pas pu vérifier ces colorations. Ces colorations jaunes vertes ne se manifestent qu'avec un excès d'acide chlorhydrique qui colore lui-même la lignine en jaune vert.

Résorcine. — Coloration bleue violette, citée par Wiesner (25). Voici le tableau des colorations avec nos échantillons :

Numéro de l'échantillon.	Coloration.
1.....	Bleu violette.
2.....	Bleu violette.
3.....	Bleu violette.
4.....	Violette brune (grand excès de HCL).
5.....	Violette jaune.
6.....	Violette brune.
7.....	Violette brune.
8.....	Rien.

La réaction nécessite toujours une addition suffisante d'acide (1/4-1/2 volume de solution). La coloration est difficile à provoquer, il s'agit d'une adsorption notable.

Phloroglucine. — Coloration citée par Wiesner. C'est une des colorations qui sont les plus caractéristiques de la lignine. Voici le tableau :

Numéro de l'échantillon.	Coloration.
1, 2, 3.....	Rouge cerise.
4.....	Cerise brun.
5.....	Cerise jaunâtre.
6.....	Cerise brunâtre.
7.....	Cerise brun.
8.....	O.

(25) Wiesner, *Sitzungber der K. Ak. d. Wiss. Wien.*, 77, 1 (1878).

En opérant avec l'acide azotique ou sulfurique, la coloration est la même. Mais en présence de l'acide sulfurique dilué, nous avons obtenu avec la phloroglucine une coloration brune de la lignine, où la coloration rouge n'est pas significative. C'est une raison de plus pour fortifier notre théorie des adsorptions sélectives.

Nous avons remarqué de même qu'en présence de PbO^2 , la coloration devient plus intense et vire aussi vers le jaune. L'addition de $KMnO^4$ ou de $KHSO^4$ ne change pas la couleur finale obtenue avec la phloroglucine (en présence de HCl) sur la lignine.

L'hydroquinone. — Il colore la lignine en rose carné (Grandmougin, 1906). La coloration est très difficile à provoquer.

Le gaiacol colore la lignine en jaune vert, d'après Czapek (26), mais nous avons obtenu un résultat complètement négatif.

L'anisol colore la lignine en jaune vert (Ihl, 1890). Nous avons constaté qu'il est difficile d'obtenir cette coloration à froid, mais très facilement en chauffant légèrement la sciure avec une solution assez concentrée de l'anisol. La couleur verte est très caractéristique et très belle. Mais la lignine isolée se colore en jaune.

L'anéthol colore la lignine en vert (Ihl, 1890). D'après le même auteur, *l' α naphthol* devrait colorer la lignine en bleu vert; mais encore ici, nous n'avons pas pu obtenir cette coloration. En ajoutant un grand excès d'acide chlorhydrique, la lignine se colore en vert sale, comme d'ailleurs avec l'acide chlorhydrique seul.

Fuchs (27) a obtenu avec la *dioxy-naphtaline 1-2* et *1-5* une coloration verte, et avec la *dioxy-naphtaline 1-4* une coloration rouge carnée.

(26) Czapek, *op. cit.*, p. 609.

(27) Fuchs, *op. cit.*, p. 13.

Dans ce même groupe des colorants de la lignine, nous rangerons encore :

CORPS	COLORATIONS	AUTEURS (Années)
Pyrogallol.	Verte, puis violette.	Wiesner (1878).
Pyrocatéchine.	Verte.	Wiesner (1878).
Thymol	Verte.	Czapek (1913).
Orcine.	Rouge violet.	Lipmann (1878).
Oxyhydroquinone.	Vert pâle.	Fuchs (1926).

Pour ces colorations vertes, nous pouvons dire la même chose que nous avons déjà dite à propos de la coloration avec du galacol et de l'alpha-naphtol. La couleur verte (ou jaune vert) peut provenir aussi bien d'un excès de HCl, que du colorant lui-même. Mais il est plus certain que c'est l'acide HCl qui provoque la couleur. Il faut donc renoncer à ces colorants de la lignine.

Les oxydants catalysent et intensifient en général ces colorations de la lignine avec les phénols. Fommasi (28) a cité le chlorate de potassium, et nous avons constaté que l'oxyde puce de plomb accélère lui aussi certaines colorations avec les phénols et les naphtols.

Colorations spéciales.

Certains agents de l'oxydation ou de la réduction colorent aussi la lignine. Nous avons indiqué déjà, à propos de l'adsorption superficielle et des réactions lentes, que dans ces colorations, l'adsorption ne joue pas un grand rôle.

C'est ainsi que l'eau de Javel colore la lignine en

(28) Fommasi, *Berichte*, 14, 1834 (1881).

rouge (29). Le traitement est le suivant : On humecte fortement la sciure avec de l'eau de Javel, on la trempe pendant douze heures dans l'acétate de plomb (ou sulfate de Zn) et on la lave après avec de l'acide H^2SO^4 dilué en chauffant un peu. La sciure devrait se colorer en rouge. Nous avons obtenu avec de la sciure de pin une coloration orangée faible. Mais en la lavant avec l'acide HNO^3 , elle s'est colorée en rouge.

Une réaction de coloration que l'on cite souvent, mais qui n'est pas très caractéristique, est la réaction avec KMnO^4 , citée par Mæule (30). En traitant la sciure d'abord par une solution de KMnO^4 à 1 p. 100, puis en lavant avec HCl , puis avec de l'eau, et enfin par l'ammoniaque, elle devrait se colorer en rouge. Mais, en réalité, la lignine des conifères ne donne pas cette réaction.

Schorger (31) trouve que la lignine des conifères se colore après ce traitement, en brun, mais cette coloration brune provient simplement de l'addition d'ammoniaque.

En humectant la sciure avec HCl , puis avec NH^4OH , la même coloration brune apparaît. Nous supposons donc que la lignine de bois du pin (avec laquelle nous avons opéré) ne donne pas la réaction de Mæule. Elle donne aussi bien une coloration jaune brun en la traitant uniquement par KMnO^4 (32).

Mais nous avons trouvé une autre coloration colorée très caractéristique avec la sciure et la lignine du pin. C'est aussi une réaction d'oxydation de la lignine.

(29) R. Combes, *Bul. Sci. Pharm.*, 43, 293 (1906).

(30) Mæule, *Verhalten verholzter Membranen gegen Permanganat*, Thèse Stuttgart (1901).

(31) Schorger, *J. Ind. Eng. Chem.*, 9, 556 (1917).

(32) Geneau de Lamarlière, *Rev. gén. bot.*, 45, 149 (1903).

Si on plonge la sciure dans une solution de l'acide HCl et KClO_3 , et en chauffant légèrement, elle se colorera en orangé. La coloration est spécifique et la couleur jaunit en additionnant d'ammoniaque.

Cross et Bevan ont trouvé une réaction avec la ferricyanure de K (33). On met ensemble une solution décinormale de FeCl_3 avec une solution décinormale de $\text{FeK}^3(\text{CN})^6$. La membrane lignifiée réduit le fer trivalent en fer bivalent, et une coloration bleu de Prusse [due à $\text{FeK}^4(\text{CN})^6$] apparaît. La réaction apparait plus ou moins vite, mais elle ne peut pas être spécifique de la lignine, car il peut bien se trouver des composés réducteurs dans les membranes lignifiées.

Grüss colore la sciure en rouge brun en la chauffant avec H_3PO_4 et l'acide vanadique (34). Il s'agit ici, de même, d'une réduction du composé vanadique.

D'après Kaiser, l'alcool amylique en présence de H_2SO_4 colore la lignine (35). Il s'agit probablement d'une réduction due au groupe aldéhydrique de la lignine.

Les composés azoïques colorent généralement la lignine par leur couleur propre. Nous n'avons pas pu conserver une coloration durable avec l'azobenzol. La couleur peut s'extraire par un simple lavage à l'alcool.

*
* *

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

L'interprétation des colorations obtenues doit être dirigée en vue de répondre à cette question primordiale : Ces colorations sont-elles bien dues au groupe

(33) R. Heller, *Färberztg.*, **26**, 157 (1913); Crocker, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 625 (1921).

(34) Grüss, *B. Bot.*, **38**, 361 (1924).

(35) A. Kaiser, *Chem. Ztg.*, **26**, 335 (1902).

appelé « lignine » existant dans les membranes du bois ?

Tout porte à supposer cela, mais on a formulé beaucoup d'objections à cette interprétation.

On a attribué d'abord ces colorations à des composés aromatiques définis qui seraient présents dans la membrane lignifiée.

En effet, on trouve dans les membranes lignifiées, outre des résines, les gommés, les pentosanes, les celluloses et divers hexosanes, et quelquefois aussi d'autres composés aromatiques en petites quantités.

Toutes ces substances pourraient à la rigueur participer aux réactions colorées des membranes lignifiées.

On est sûr que les celluloses ne donnent pas ces réactions de coloration.

Mais on pourrait déjà les attribuer aux pentosanes méthylés, comme l'a fait Graefe (36). Ces corps donnent le méthylfurfurol par les acides forts. Mais ces corps ne donnent pas des réactions positives de coloration.

Nous avons vérifié que le furfurol et le méthylfurfurol ne donnent en général que des précipités avec les réactifs de coloration. La coloration par la benzidine est seule comparable à celle du bois.

En essayant les colorations sur la sciure du bois avec ou sans extrait sulfurique, obtenu par l'extraction de la sciure avec l'acide dilué, comme nous l'avons fait, on devrait vérifier si les pentosanes jouent quelque rôle dans ces colorations. L'acide H^2SO^4 dilué a pour effet d'éliminer la plupart des pentosanes et des hexosanes en les transformant en sucres qui sont solubles.

Nous n'avons pas pu observer une différence notable

(36) Graefe, *op. cit.*, p. 687.

en colorant sans ou avec cet extrait sulfurique. Quelquefois la couleur était plus faible en présence de l'extrait sulfurique, mais nous avons vérifié que cette différence est due uniquement à la présence de H^2SO^4 dilué.

Nous avons essayé aussi de colorer l'extrait sulfurique lui-même. Voici quelques résultats caractéristiques :

Réactifs.	* Coloration.
Phloroglucine + HCl... ..	Carné pâle (la même coloration qu'avec phloroglucine + HCl seul).
Résorcine + HCl.....	Jaune.
Aniline.....	Néant.
Métaloluidine.....	Jaunâtre.
Benzidine.....	Rien.

Donc, cet extrait sulfurique ne donne que très faiblement des réactions colorées.

D'après Winterstein, on peut extraire en totalité les pentosanes en attaquant la sciure d'abord par H^2SO^4 dilué, puis par NaOH dilué.

Nous avons opéré ainsi.

L'extrait sodique ainsi obtenu, ajouté à la sciure, ne change pas la coloration, comme le montrent tous nos tableaux précédents.

En général, en présence de NaOH dilué, la coloration est moins vive.

L'extrait sodique ne donne pas lui-même par l'action des réactifs, les colorations observées avec la lignine :

Extrait sodique + réactifs.	Coloration.
Phloroglucine + HCl.....	Orangé pâle (liqueur acide).
Aniline.....	Jaunâtre.
Métatoluidine.....	Jaune.
Benzidine	Jaune.

On peut donc conclure que la supposition de Graefe n'est pas justifiée.

Mais à côté de ces substances qui se trouvent dans les membranes lignifiées en quantités facilement mesurables, on peut y trouver des substances en proportion beaucoup plus faible, susceptibles de provoquer les colorations observées.

Des composés aromatiques ont été trouvés souvent dans le bois et on a essayé de justifier les colorations du bois par ces substances rares.

On a trouvé dans le bois la pyrocatéchine et l'acide protocatéchique (Erdmann), la vaniline (Follens, Singer, Hofmeister), la conyférine (Hartig), la phloroglucine (Lewakowski).

Ces substances aromatiques pourraient bien donner des colorations avec les réactifs cités, mais leur faible proportion à l'état libre dans les cellules du bois ne permet pas de leur attribuer les effets observés.

D'autre part, ces substances aromatiques ne donnent pas par elles-mêmes des réactions identiques à celles données par les membranes lignifiées.

La vaniline et la conyférine donnent séparément bien des réactions analogues aux réactions du bois. Ainsi, nous avons pris la vaniline et essayé les réactifs de coloration.

Voici le tableau :

Vaniline + Réactifs.	Coloration.
Phloroglucine + HCl.	Orangé cerise (précipité).
Sulfate de l'aniline...	Jaune (sans HCl, comme chez le bois).
Benzidine.....	Jaune.
Métatoluïdine.....	Jaune (précipité).
Résorcine.....	Rose carné (excès de HCl).
α . Naphtylamine.....	Jaune.
β . Naphtylamine.....	Jaune.
Carbazol.....	Rien.
Diméthylaniline.....	Rien.

Les colorations concordent assez bien avec celles du bois, sauf pour la résorcine et la benzidine. Mais justement, ce réactif étant un des plus caractéristiques pour la lignine, on ne peut pas prendre la vaniline comme cause de ces colorations.

L'alcool coniférylique (obtenu en dédoublant un glucoside appelé « coniférine ») donne avec la phloroglucine et HCl la même coloration rouge cerise que le bois.

Cet alcool, existant dans le bois de pin, peut être extrait, d'après Klason (38), par l'alcool ou par l'éther sulfurique. Il constitue une portion de la gomme de bois. Ainsi extraite, cette gomme contiendrait, en outre, un dimère de l'alcool oxyconiférylique, mais ce point reste discuté.

Nous avons recherché d'abord dans l'extrait alcoolique la présence de ces composés par des réactions de coloration. Cet extrait se colore par la phloroglucine et HCl en rouge cerise, mais la résorcine le colore en jaune (au lieu de violet comme chez le bois).

Nous avons constaté, en essayant de colorer l'extrait à l'éther, qu'il se colore en jaune par la phloroglucine et HCl. Mais en additionnant de nitrate de soude, la coloration vire peu à peu au rouge cerise. Il s'agit donc d'une oxydation du composé coniférylique (?) extrait par l'éther.

De même, avec l'aniline ou la benzidine, la coloration de l'extrait à l'éther est très faible. Mais en présence de $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$, la solution devient rapidement jaune.

On voit donc, d'après nos essais, que la plupart des

(38) G. Dupont, *État de nos connaissances sur la chimie de la lignine* (Conférence à la Société de Chimie Ind., 1927), *Chimie et Industrie*, 1928, 4 et 3.

réactions colorées de la vaniline et de l'alcool coniférylique sont à peu près les mêmes que celle du bois. Mais il existe des différences notamment avec la résorcine et la benzidine.

Ces substances aromatiques sont peut-être pour quelque chose dans les colorations des membranes lignifiées (du bois), mais nous sommes amené à penser qu'elles ne préexistent pas dans le bois, mais qu'elles se forment par la décomposition de la lignine. Cette décomposition serait une dépolymérisation ou un dédoublement dus aux agents de l'extraction.

L'expérience avec l'extrait à l'éther semble, d'autre part, montrer que ces colorations sont dues non pas à l'alcool coniférylique ou à la vaniline, mais à leurs produits d'oxydations.

Pour vérifier s'il y a à côté de la vaniline et de l'alcool coniférylique un autre groupe aromatique semblable qui pourrait donner ces colorations, nous avons repris une série d'expériences de Czapek (39), mais nous les avons élargies sur tous les réactifs de coloration, et non pas seulement sur la phloroglucine, comme l'a fait Czapek.

✓ Nous citerons ici seulement les cas positifs ou significatifs trouvés par nous ou cités par Czapek.

Anéthol.

Réactifs.	Coloration.
Phloroglucine + HCL.....	Rouge (Czapek).
Carbazol.....	Rien.
Aniline.....	Rien.
Métaluïdine.....	Jaune.
β. Naphthylamine.....	Jaune.

(39) Czapek, *Zeit. für phys. Chem.*, 27, 154 (1889).

Vaniline. — Ces colorations ont été déjà citées.

Eugénol.

Réactifs.	Coloration.
Phloroglucine + HCl.....	Rouge cerise (Czapek).
Aniline.....	Jaune.
Benzidine.....	Orangé.
Résorcine + HCl.....	Violette.
Métatoluïdine.....	Orangé.
Carbazol.....	Précipité blanc.
β. Naphtol + HCl.....	Brune.
Diméthylaniline.....	Rien.
Métaphénylène-diamine.....	Brune.
α. Naphtylamine.....	Orangé.
β. Naphtylamine.....	Jaune.

Mélange de la vaniline et de l'eugénol. — Les mêmes colorations que ci dessus, mais qui sont plus nettes encore, sauf pour la résorcine, laquelle, en présence de HCl, ne donne qu'un précipité jaunâtre.

Safrol.

Réactifs.	Coloration.
Phloroglucine + HCl.....	Rouge cerise (Czapek).
Aniline.....	Jaune.
Benzidine.....	Orangé.
Résorcine + HCl.....	Orange brun.
α. Naphtylamine.....	Jaune orangé.
β. Naphtylamine.....	Orangé rouge.

Ces colorations sont accompagnées d'une précipitation. Toutes ces colorations disparaissent en additionnant de soude diluée.

■
* *

Il est à remarquer que l'eugénol donne dans l'ensemble des réactions qui sont les plus rapprochées de

celles des membranes lignifiées. Le safrol, qui se rapproche par sa formule de constitution de l'eugénol, donne de semblables colorations.

En effet, ces deux corps ne possèdent pas le groupement aldéhydique comme le possède la vaniline. On a souvent pris ce groupement aldéhydique comme la base des colorations du bois.

Ainsi Zechmeister (40), puis Croker (41), supposent la présence d'une aldéhyde, et Singer le premier indiqua que cette aldéhyde pourrait être la vaniline.

D'après nos résultats, on devrait plutôt supposer qu'il s'agit d'eugénol, comme l'admettait déjà A. Ihl (42).

Il faut d'ailleurs remarquer que l'eugénol était caractérisé plusieurs fois dans les produits de la distillation sèche de la lignine (43).

La présence d'un groupe réducteur (aldéhydique) nous est quand même suggérée par certaines réactions de coloration où il s'agit de réduction (par exemple, la réaction de Cross et Bevan citée plus haut), de même que par la réduction du réactif de Tollens.

Nous avons obtenu la réduction de ce réactif (anneau d'argent) avec la sciure du bois et toutes les lignines.

Nous ne croyons pas à la présence d'une aldéhyde libre dans les membranes lignifiées. Nous supposons plutôt la dégradation lente et successive de la molécule de la lignine, où elle passe par un stade intermédiaire qui est justement une aldéhyde.

(40) Zechmeister, Thèse Zurich, p. 24 (1913).

(41) *J. Ind. Eng. Chem.*, 13, 625 (1921).

(42) *Chem. Ztg.*, 13, 432 (1889).

(43) V. M. Gauillis et A. Pictet, *Helv. Chim. Acta* (1923), et W. Fuchs, *Berichte*, 60, 957-962 (1927).

*
* *

On a enfin souvent attribué les colorations du bois à des corps qui ne seraient présents qu'en traces dans le bois.

C'est ainsi que Czapek (44) croyait fermement qu'un certain corps appelé par lui « hadromal » provoque ces colorations.

L'hadromal serait une aldéhyde comparable à la vaniline et à l'alcool coniférylique. On l'extrait, d'après Czapek, avec une solution de chlorure de zinc.

Czapek lui-même, et de nombreux auteurs après lui, classent cet hadromal dans le groupe des composés coniférlques. Ces derniers, comme nous l'avons montré, sont extractibles du bois, en partie au moins, par l'éther.

D'autre part, nous avons montré que l'extrait à l'éther ne donne pas des colorations comparables à celles du bois. En l'oxydant par NO^3Na , les colorations deviennent beaucoup plus comparables, mais elles ne sont pas quand même identiques aux colorations du bois.

Potter (45) croyait isoler les « substances chromogènes » du bois par une simple extraction à l'eau bouillante. H. Wichelhaus (46) croit isoler ces substances par l'eau sous pression.

Ayant fait les colorations (V. les tableaux) sur les lignines isolées (sur la lignine de Willstätter, la lignine phénolique, la lignine à la soude), nous avons pu constater que ces réactions de coloration se manifestent

(44) Czapek, *op. cit.*, 1, p. 690.

(45) *Ann. of Botany*, 48, 411 (1904).

(46) H. Wichelhaus et M. Lange, *Ber.*, 49, 2001 (1916).

aussi nettement sur ces lignines isolées (sauf sur la lignine à la soude, qui était déjà fortement oxydée) que sur les membranes du bois. Par divers procédés d'extraction et d'isolement, nous devons, à plus forte raison, éliminer tous les corps étrangers et extractibles. Du moment que nous avons constaté les mêmes effets de coloration et de réduction sur ces lignines isolées, nous devons penser que c'est bien la lignine elle-même qui donne ces colorations et non pas les autres corps.

La concordance de toutes les nuances et avec tous les réactifs entre les colorations de la lignine dans le mélange naturel (la sciure) et la lignine isolée nous a montré que c'est la lignine qui est la principale base de ces colorations.

Nous disons « la principale », car, comme nous l'avons déjà montré, il se peut bien que par des attaques des acides ou par des extractions prolongées, la lignine perde partiellement quelques groupes qui peuvent donner des réactions semblables de coloration.

Nous avons même attaqué la lignine phénolique par la soude, en la laissant s'oxyder lentement à l'air. Cette lignine phénolique dans la soude, après vingt jours d'exposition à l'air, nous a donné les mêmes colorations. Cela nous démontre clairement, une fois de plus, que c'est bien la molécule complexe (mais de constitution encore mal connue) appelée « la lignine » qui est la principale base de ces colorations.

CONCLUSIONS

Nous pouvons résumer ainsi les principaux résultats de notre travail :

1° Nous avons constaté et délimité quelques phénomènes de l'adsorption superficielle et des réactions lentes qui se produisent en colorant la lignine ;

2° Nous avons cherché à éliminer, ou du moins à réduire, deux difficultés pratiques de coloration des membranes lignifiées, et notamment :

- a) Celle provenant de l'inégale coloration de la matière première, en mettant la substance en poudre et en y incorporant des pigments blancs ;
- b) Celle provenant de l'inégale densité de la matière première, en comprimant la matière préalablement réduite en poudre ;

3° Nous avons répété la plupart des réactions données par les amines aromatiques et les phénols, et précisé dans chaque cas la couleur obtenue et les conditions de réussite ;

4° Nous avons trouvé une réaction spéciale et non citée qui est très caractéristique :

La sciure du bois de pin se colore en orangé dans une solution de $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ en chauffant très doucement ;

5° Nous avons montré par une technique spéciale que la coloration des membranes lignifiées ne peut provenir ni des méthyl-pentosanes, ni des autres corps aromatiques, comme par exemple de la vaniline, de l'alcool coniférylique, de l'hadromal de Czapek, etc.

Ayant refait la recherche des groupes aromatiques pouvant se colorer par les mêmes réactifs de coloration que la lignine, en utilisant tous les réactifs, nous avons trouvé l'eugénol comme le plus approché de ces corps ;

6° En colorant la lignine isolée et la lignine oxydée et en trouvant les mêmes colorations, nous pensons qu'on peut conclure que c'est bien la lignine qui est la principale cause de ces colorations. Elle n'est pas probablement l'unique, car elle peut se dédoubler ou dépolymériser en partie, comme on doit l'admettre d'après les colorations que nous avons obtenues avec divers extraits.

(Laboratoire de l'Institut du Pin.)

Vu : *Le Doyen,*

P. COUSIN.

Vu : *Le Président de la thèse,*

A. RICHARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Bordeaux, le 26 mai 1928.

Le Recteur de l'Académie,

F. DUMAS.

DEUXIÈME THÈSE

Les charbons actifs.

BORDEAUX — IMPRIMERIE CADORET

17, RUE POQUELIN-MOLIÈRE

1928-14.491
